

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)(51) Int. Cl. 5
C23C 16/26(45) 공고일자 1991년09월02일
(11) 공고번호 특1991-0006784
(24) 등록일자

| | | | |
|------------|--|-------------|---------------|
| (21) 출원번호 | 특1988-0003737 | (65) 공개번호 | 특1988-0012791 |
| (22) 출원일자 | 1988년04월02일 | (43) 공개일자 | 1988년11월29일 |
| (30) 우선권주장 | 62-083318 | 1987년04월03일 | 일본(JP) |
| | 62-220437 | 1987년09월04일 | 일본(JP) |
| | 62-245853 | 1987년10월01일 | 일본(JP) |
| | 62-250598 | 1987년10월06일 | 일본(JP) |
| | 62-257632 | 1987년10월13일 | 일본(JP) |
| | 62-257635 | 1987년10월13일 | 일본(JP) |
| | 62-320142 | 1987년12월19일 | 일본(JP) |
| | 62-330130 | 1987년12월28일 | 일본(JP) |
| (73) 특허권자 | 63-003043 | 1988년01월12일 | 일본(JP) |
| | 후지쓰 가부시끼가이샤 야마모토 다쿠마 일본국 가나가와켄 가와사끼시 나가하라구 가미고다나카 1015반짜 | | |
| (72) 발명자 | 구리하라 가즈아끼 일본국 가나가와켄 가와사끼시 나가하라구 가미고다나카 1015반짜 후지쓰가부시끼가이 샤내 | | |
| | 사사끼 겐이찌 일본국 가나가와켄 가와사끼시 나가하라구 가미고다나카 1015반짜 후지쓰가부시끼가이 샤내 | | |
| | 가와라다 모도노부 일본국 가나가와켄 가와사끼시 나가하라구 가미고다나카 1015반짜 후지쓰가부시끼가이 샤내 | | |
| | 고시노 나가아끼 일본국 가나가와켄 가와사끼시 나가하라구 가미고다나카 1015반짜 후지쓰가부시끼가이 샤내 | | |
| | | | |
| | | | |
| (74) 대리인 | 문기상 조기호 | | |

심사관 : 서병령 (책자공보 제2450호)

(54) 다이아몬드 증착장치와 방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]다이아몬드 증착장치와 방법[도면의 간단한 설명]제1도는 본 발명에 의 해서 행해지는 열프라즈마 CVD법의 원리 설명도.

제2도는 본 발명을 실행하는 열프라즈마 CVD장치의 개략도.

제3도는 열프라즈마 증기상 합성방법의 다른 실시예를 나타낸 도.

제4도는 열프라즈마 증기상 합성방법의 다른 실시예를 나타낸 도.

BEST AVAILABLE COPY

- 제5도는 수소분자의 온도변화에 따른 반응 평형상수에 관한 그래프.
- 제6도는 본 발명의 열플라즈마 제트 발생장치의 단면도.
- 제7도는 본 발명의 플라즈마 제트 발생장치의 저면도.
- 제8도는 본 발명의 다른 플라즈마 제트 발생장치의 단면도.
- 제9도는 본 발명의 플라즈마 제트 발생장치를 사용하는 증기상 합성장치도.
- 제10a도는 본 발명의 DC플라즈마 증기상 합성원리도.
- 제10b도, d도는 플라즈마 토치의 단면도.
- 제11a 및 b도는 본 발명의 일실시예의 DC 플라즈마 증기상 합성에 의한 플라즈마 제트의 상태를 나타낸 도면 및 사진.
- 제12a도 및 b도는 본 발명의 다른 실시예의 플라즈마 증기상 합성에 의한 플라즈마 제트의 상태를 나타내는 도면 및 사진.
- 제13도는 열플라즈마 CVD법에 의하여 기판상에 다이아몬드 형성을 나타내는 개략도.
- 제14도는 본 발명의 실시(예) 사용되는 열플라즈마 CVD장치의 개략도.
- 제15도는 본 발명의 플라즈마 제트 CVD법의 원리도.
- 제16도는 본 발명의 플라즈마 제트 CVD법을 실시하는 데 사용되는 장치의 전체도.
- 제17도는 본 발명에 의한 다이아몬드 막 결정의 구조도.
- 제18도는 본 발명의 다른 실시예에 의한 다이아몬드막 결정의 구조도.
- 제19도는 본 발명의 플라즈마 제트 분사장치의 원리도.
- 제20도는 다이아몬드막 표면을 나타내는 SEM.
- 제21도는 다이아몬드막의 표면과 단면을 나타내는 SEM.
- 제22도는 다이아몬드막의 X-선 회절결과를 나타낸 그래프.
- 제23도는 다이아몬드막의 라만 스펙트럼(Raman Spectrum)를 나타낸 그래프.
- 제24도는 본 발명의 가스 냉각 DC플라즈마 제트 증기상 합성장치도.
- 제25도는 다이아몬드막의 표면을 나타내는 SEM.
- 제26도는 다이아몬드막의 표면과 단면을 나타낸 SEM.
- 제27도는 다이아몬드막의 X-선 회절결과를 나타낸 그래프.
- 제28도는 다이아몬드막의 라만 스펙트럼을 나타낸 그래프.
- 제29도는 본 발명과 종래 마이크로 웨이브 플라즈마에 의한 DC플라즈마 제트의 방사 스펙트럼들을 나타낸 그래프.
- [발명의 상세한 설명]본 발명의 다이아몬드의 증착방법과 장치에 관한 것이며, 특히 다이아몬드의 충분한 두께와 높은 막증착 속도에서 양질의 막을 갖는 다이아몬드막을 균등하게 증착시키는 고효율의 방법과 장치에 관한 것이다.
- 다이아몬드는 탄소(C)의 동소체이며, 다이아몬드 구조를 나타내고, 기타 물질에 비해서 높은 모스경도(Mohs hardness) 10를 가지며, 우수한 열전도율 2000W/mK를 갖고 있다.
- 또한 다이아몬드상 탄소(diamond-like carbon)는 같은 원소의 동소체이고, 투명이며 절연성, 비결정성이지만 이 제품도 역시 다이아몬드보다는 낮지만 높은 열전도율과 경도를 나타낸다. 이들 인자들은 이물질들 각 분야에 사용할 수 있게 한다. 특히 이물질은 높은 열전도율을 이용하여 반도체 집적회로를 정착시키는 기판재료로 또는 고경도를 이용하여 공구를 코팅하는 것에 주목되어 왔다. 또한 티타늄(Ti)표면에 도포하는 경우 스피커의 진동판으로도 현재사용되고 있다.

특히 다이아몬드는 동의 4배에 상당하는 1000W/mK의 열전도율을 지니고 있다. 그러면서 우수한 경도와 절연특성을 지니고 있어서 반도체소자의 히트싱크(heat sink) 재료로 또 회로기판 재료로 이상적이다. 또한 다이아몬드는 넓은 파장범위에 걸쳐 우수한 광 송신 특성을 지니고 있어서 광재료로도 훌륭한 것이다. 또 다이아몬드는 5.45eV라는 넓은 밴드 갭을 지니고 고 반송 기동성 반도체이므로 고온 트랜지스터 고속 트랜지스터 등에 사용하는데 주목되어 왔다.

다이아몬드 또는 다이아몬드상 탄소를 합성시키는데 증기 상법으로는 화학증착법(CVD법), 이온도금, 이온화증착법, 스퍼터링 등이 제안되고 연구되어 왔다. 이들중에서 가장 높은 다량생산 가능성을 보이는 것이 CVD법이다. 이 방법은 반응가스의 여기 방법에 따라서 핫 필라멘트(hot filament) CVD법, 마이크로 웨이브 프라즈마 CVD법 및 일렉트론 어시스티드(electron assisted) CVD법 등으로 분류될 수 있다.

특정해서 말하면, 양질의 다이아몬드의 증기상 합성법으로 화학증착법(CVD법)로 알려진 핫 필라멘트법(S. Matumoto, et al. 일본 J. Appl. phys. 21(1981) L183), 마이크로웨이브 프라즈마 CVD법(M. Kamo, et al., J. Cryst. Growth, 62(1983) 642), 일렉트론 어시스티드 CVD법(A. Sawabe, et al., Appl. phys. Lett. 46(1985) 146)등이 있다.

그러나, 이들 제조법들에 의하면 다이아몬드의 막증착 속도는 수 $\mu\text{m}/\text{h}$ 이하로 낮고 염가의 장치나 개시재료(starting material)를 사용할지라도 생산성이 낮으므로 인 해서 고원가이다. 따라서 아직 실용화되지 않았다. 또한 고주파 열프라즈마법(Society of Applied Physics Spring Season Lecture, March 1987)은 표면이 30 μm 이상의 막두께로 흑연화되는 결점을 갖고 있어 1 μm /분의 높은 막증착속도를 얻을 수 있다 할지라도 두꺼운 막을 만들 수 없다.

고주파에 의 해서 발생된 열프라즈마는 낮은 유속을 가지므로 기판은 열프라즈마와 접촉시켜 증착시켜야 한다.

그러므로 기판표면의 온도는 높아져서 두꺼운 막을 만들 수 없는 것이다. 또한 큰 체적의 열프라즈마 형성이 생기므로 열프라즈마의 유속은 낮으며 수냉기판의 충분히 높은 속도의 냉각을 허용치않는다. 그리하여 균일한 다이아몬드막을 얻을 수 없는 것이다.

따라서 사용할 수 있는 여러 가지의 증착법이 있으며, 다이아몬드 증착이 이들 각 방법으로 실현될지라도 다이아몬드의 양질의 막의 증착속도는 라만 스펙트로스코프 방법에 의 해서 최고치만 검출할 수 있는 속도가 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ 이하로 낮은 것이다. 또한 다이아몬드상 탄소의 경우에도 그 증착속도는 10 $\mu\text{m}/\text{h}$ 로 낮으며 다량 생산에 대한 문제점을 가져오는 것이다.

그리하여 신속한 막증착속도를 지닌 증착법의 개발이 요구되는 것이다.

상술한 바와 같이 여러 가지 방법이 다이아몬드막 증착법으로서 제안되고 연구되어 왔으나 가장 좋은 CVD법조차 다이아몬드 증착속도는 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ 이하이다. 그러므로 신속한 막증착속도를 지닌 CVD법의 개발이 아직 도 실현되어야 하는 것이다.

그리하여 본발명의 목적은 종래의 상술한 결점들을 제거하여 충분한 막두께와 높은 막 증착도로 좋은 품질의 막을 갖도록 하는 기판상의 다이아몬드 증착법과 장치를 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적들과 이점들은 다음 설명에서 명백해질 것이다.

본 발명에 의 해서 다음 단계들로 구성되는 다이아몬드 증착법이 제공되어 진다.

이들 단계들은, 열프라즈마 화학증착장치의 양극과 음극간에 방전가스(discharge gas)를 공급하는 동안에 아크 방전을 행하는 단계.

발생되는 프라즈마 제트로 가스를 공급함으로써 가스상의 탄소화합물을 래디칼화시키는 단계 및 처리된 기판상에 래디칼화된 프라즈마 제트가 부딪치게 하는 단계이다.

본 발명에 의하여 다음 단계들로 구성되는 다이아몬드 증착법도 제공되어 진다. 이들 단계들은, 수소 함유 가스와 가스상의 탄소 화합물을 양극과 음극을 갖는 열프라즈마 발생장치로 공급하는 단계.

전극들간의 직류(DC)아크방전에 의 해서 이 가스를 래디칼화시키는 단계.

감압챔버내로 열프라즈마를 프라즈마 제트로서 분사시키는 단계 및 냉각된 기판상에 아직 뜨거운 프라즈마 제트를 부딪치게 하여 프라즈마 제트를 급냉시키는 단계이다.

본 발명에 의 해서 다음단계들로 구성되는 또다른 다이아몬드 증착법이 제공되어 진다. 이들 단계들은, 하나 의 극성을 갖는 전극을 형성하는 둘러싼 몸체내에서 열린 복수의 노즐의 내부벽들과, 반대극성의 복수를 전극들간에 직류를 가하여 아크방전을 행하여 수소 및 가스상의 탄소화합물을 함유하는 가스를 래디칼화 또는 활성화하여 열프라즈마를 형성시키는 단계.

프라즈마 제트를 감압챔버내로 분사시키는 단계.

냉각된 기판상에 아직 뜨거운 프라즈마 제트를 부딪쳐 급냉시켜 기판상에 다이아몬드막을 증착시키는 단계이다.

본발명에 의해서 프라즈마 제트 발생장치와 제공되어진다. 이 프라즈마 제트 발생장치는 가스 공급 파이프가 설치된 둘러싸인 몸체, 스타팅 가스(starting gas)의 유입을 운반하는 가스용 공급파이프 및 전원과 도선으로 구성되고 그안에서 열린 프라즈마 제트 분사용 노즐을 갖고 있으며, 복수의 노즐들이 그안에서 열리고 노즐의 내부벽들이 각각 동일극성을 갖는 전극을 형성하고 반대극성을 갖는 복수의 전극들이 둘러싸인 몸체 내부에 위치하여 각 노즐의 내부벽과 대향하고 있는 것을 특징으로 하고 있다.

본 발명에 의해서 다음단계로 구성되는 다이아몬드 증착법이 제공되어진다. 이들 단계들은, 양극과 음극을 갖는 토치형태로 열 프라즈마 발생장치로 가스를 공급하는 단계.

전극간에 직류 아크방전으로 이 가스를 래디칼화하여 열프라즈마를 형성시키는 단계.

열프라즈마 제트로서 열프라즈마를 토치끝 팁에서 분사시키는 단계.

프라즈마 제트내로 냉각가스를 불어넣어 열프라즈마를 급냉시켜 프라즈마 제트로 공급된 탄소화합물의 래디칼화에 의해서 적어도 래디칼 생성물을 함유하고 고농도의 기들을 갖는 활성 비평형 프라즈마를 형성하는 단계 및 이 비평형 프라즈마와 기판을 접촉시켜 기판상에 다이아몬드막을 증착시키는 단계이다.

본 발명에 의하면, 음극과 양극을 갖는 직류 프라즈마 토치에 의해서 음극과 양극간에 방전가스를 공급하는 동안에 아크방전을 행하고 처리될 기판상으로 형성된 프라즈마 제트를 조사시킴으로써 다이아몬드막을 기판상에 형성시키는 다이아몬드 증착법이 제공되어지고, 그 방법은 적어도 2개의 프라즈마 토치를 사용하여 높은 방전전압으로 하나 의 토치내에 가스를 프라즈마로 형성하고 낮은 방전전압으로 나머지 토치내에서 반응가스상 탄소화합물을 프라즈마로 형성시키고 이들 두 프라즈마들을 제트형태로 기판상으로 부딪치게 하여 다이아몬드막을 형성시킨다.

본 발명에 의해서, 다음단계들로 구성되는 다른 다이아몬드 증착방법이 또 제공되어진다. 이들 단계들은, 복수의 프라즈마 토치들을 사용하여 복수의 프라즈마 제트들이 서로 부딪치게 하여 이들 프라즈마 제트내에서 탄소원을 프라즈마내에 형성시켜 다이아몬드를 형성시키는 단계이다.

본 발명에 의해서 다음 단계들로 구성되는 또다른 다이아몬드 증착방법이 제공되어진다. 이들 단계들은, 아크방전과 적어도 가스상의 탄소화합물을 함유하는 개시재료에 의해서 방전가스를 프라즈마로 형성시키는 단계.

프라즈마 제트로서 열프라즈마를 분사시키는 단계 및 이 프라즈마 제트를 급냉시켜 기판상에 다이아몬드를 증착시키는 단계이고 적어도 아크방전을 불안정하게 하는 개시재료는 아크 방전부를 통과시키지 않고 프라즈마의 개시단의 중심으로 공급된다.

본 발명에 의해서 세라믹 미세분의 합성용으로 사용되어 온 열프라즈마 CVD장치를 이용하여 처리될 기판상에 다이아몬드막이 증착된다.

제1도는 본 발명에 사용되는 열프라즈마법의 원리를 나타내고 있다. 방전가스 3를 양극1과 음극 2사이에 방전가스 3가 통과하는 동안에 전압을 인가함으로써 아크방전이 행해져서 5000℃ 이상의 온도를 갖는 아크프라즈마를 발생시킨다.

양극 1상에 설치된 입구를 통하여 아크 프라즈마 발생부로 공급되는 스타팅 가스4는 갑자기 고온으로 가열되어 활성화되고, 노즐 5을 통하여 체적 팽창과 동시에 초고속 프라즈마 제트 6으로서 분사될 고점도를 지닌 기들을 발생시킨다.

상기 방법을 사용하여 실리는 카바이드(SiC)또는 질화 실리콘(Si₃N₄)와 같은 고용점 화합물분말의 합성이 시도되어 왔다. 더 특정적으로는 SiC의 제조를 위하여 스타팅 가스로서 실란(SiH

4) 및 메탄(CH₄)가 아크프라즈마내로 공급되고, SiN₄의 제조를 위하여 Si₃ 및 암모니아 (NH₃)가 분말을 제조하기 위하여 활성화되어 래디칼 반응을 일으키도록 공급하는 실험이 행해져 왔다.

본발명은 이방법을 발전시킨 것이며, 처리되어야 할 기판 7상에 프라즈마 제트 6를 부딪치게 함으로써 막형성을 행하려고 한 것이다. 그리하여 단수명 래디칼들(short life radicals)가 소멸되기 전에 기판상에 효율적인 CVD반응을 하는 것이다. 또한 기판상의 반응중에 아크방전과 프라즈마 제트가 부딪치는 동안에 발생되는 UV-선들 (UV-rays)의 조사에 의 한 강한 광여기(photoexcitation)로 얻어진 에너지가 더해진다.

그리하여 본 발명은 5000℃이상의 고온으로 활성화시킴으로써 종래기술에 의해서 달성된 것보다도 훨씬 높은 밀도의 기들을 발생시키는 동시에 처리될 기판상으로 이 기들을 공급하여 상기 광여기와 부딪쳐서 에너지를 얻음으로써 래디칼 반응이 생기도록 하여 효과적인 다이아몬드 증착을 하는 것이다.

본 발명의 CVD법의 제2실시예에 의 한 다이아몬드 의 합성에 있어서 메탄, 아세틸렌, 알콜, 아세톤, 메틸아민 디크로로에탄 등의 탄소화합물의 수소함유 혼합가스가 분해되어 활성화되어 다이아몬드가 기판상에 다이아몬드의 증기상 증착에 적절한 온도인 400-1500℃의 온도에서 기판상에 증착된다. 다이아몬드 합성에 있어서는 수소원자나 탄화수소기등의 활성종들은 증기상내에서 중요한 역할을 하며 다이아몬드의 증착속도를 높인다. 그와 같은 활성종들의 고밀도의 프라즈마가 제조될 수 있고 기판표면상으로 공급되는 것이다.

극히 높은 활성과 가스분자의 고해리도인 플라즈마로는 플라즈마내의 이온, 전자, 중성자 등의 각종 화학종들의 온도는 실제로 동일하며 그 온도는 5000K이상이며 제5도는 수소분자 해리반응($2H_2 \rightarrow 2H$)온도에 따른 상수 $K=(P$

$H_2)^2/P_{H_2}^2$ 의 변화를 나타내고 있다. 그러나 5000K에서는 대부분 의 수소분자가 수소원자로 해리됨을 알 수있을 것이다. 그러나 이 온도에서 열플라즈마가 기판과 접촉할 경우 기판온도는 너무 높아져서 다이아몬드를 합성시키기 어려워진다.

제3도는 본 발명에 의 한 직류 아크방전 열플라즈마 제트(CVD)법에 의 한 다이아몬드 합성을 나타내고 있다. 수소함유 가스 17과 가스상 탄소화합물 18을 흘리는 동안에 직류 전압을 양극 15과 음극 16사이에 인가함으로써 아크 19가 방전되는 경우에 가스는 좁은 전극들간에서 갑자기 가열되어 노즐20둘레에 5000℃이상의 온도의 열플라즈마로 된다. 이경우에 갑작스런 온도상승으로 인 해서 체적은 팽창하고 열플라즈마는 초음속 플라즈마 제트 21로 되어 노즐20을 거쳐서 챔버 22로 분출된다.

제29도는 본 발명에 의 한 DC플라즈마 제트와 종래의 마이크로 웨이브 플라즈마의 양자의 방사 스펙트럼 들을 나타내고 있다. 두 스펙트럼들은 정상H

α에 인 해서 정상화된다. 마이크로 웨이브 플라즈마에서는 수소분자의 넓고 강한 방사가 검출되었다. (< 480nm, 50-620nm)그러나 DC 플라즈마 제트에서는 수소분자로 인 한 방사는 매우 약했다. 이들 결과는 수소의 해리도가 DC플라즈마 제트에 대한 것이 종래의 마이크로 웨이브 플라즈마에 비해서 매우 높다는 것을 뜻한다.

플라즈마 제트 21를 기판 24상에 부딪치게 하여 플라즈마 제트를 급냉시킴으로써 고효율로 냉각되고, 단수명의 수소원자가 소멸되기 전에 기판상에서 반응하여 다이아몬드막 25를 합성하는 것이다.

또 기판상의 반응에 있어서 아크방전중에 발생된 강한 UV-선들로 광여기를 통하여 또 초음속 입자들사이의 충돌에 의 해서 생긴 운동에너지들이 가해진다.

그리하여 본 발명에 있어서 는 화학반응은 종래기술의 방법에 비해서 훨씬 고효율으로 행해질 수 있다. 따라서 다이아몬드는 고증착속도를 합성되는 것이다.

본 발명에 있어서 는 어떤 탄소화합물도 스타팅 가스로서 사용할 수 있으나 , 탄화수소, 또는 분자상 산소, 질소, 할로겐 함유 할로겐화탄소가 바람직하게 사용된다.

아크방전의 안정은 알곤, 헬륨 등의 불활성 가스를 스타팅 가스인 수소와 탄소화합물과 혼합시킴으로써 개선될 수 있는 것이다. 이 경우에는 막증착속도가 낮아지더라도 막 표면의 균등성이 향상될 수 있는 이점이 얻어지는 것이다.

또 산소, 물, 과산화수소, 일산화탄소등의 산화성 가스의 소량을 혼합시킴으로써 에칭에 의 해서 비다이아몬드 탄소효과가 향상될 수 있다.

스타팅 가스 18이 전극들간에 방전가스인 수소와 함께 공급될 수 도있다.

그러나 제4도에 나타난 바와 같이 전극들간으로부터 분사되는 플라즈마 제트내로 공급될 수 있다. 그러나 이경우에는 스타팅 가스는 균등하게 열플라즈마 제트내로 공급되어야 한다.

제5도에 나타난 바와 같이 고이온화 전위로 방전시키기 어려운 수소가 방전가스로 사용되므로 전극재료들은 고내열성을 적절히 가져야한다. 산화탄타늄, 산화이트륨, 산화세륨등이 가해진 희토류원소 산화물을 갖는 텅그스텐이 전극재료로서 훌륭한 것이다. 또 전극들로부터 의 불순물이 들어 옴을 방지하기 위해서 는 고순도의 탄소전극이 바람직한 것이다.

본 발명의 제3실시예에 의하면 발생시에 열플라즈마가 약 5000℃의 고온으로 가열되므로 갑자기 팽창되어 노즐을 통하여 분출된다. 노즐은 1-2mm의 좁은 구멍을 가지므로 하나 의 노즐으로부터 의 제트에 대한 냉각된 기판의 면적은 약 25mm

2이다.

본 발명에 있어서 는 플라즈마 제트는 복수의 노즐들을 통하여 분출되므로 막증착면적은 넓혀진다.

또 증착중의 막의 균등성은 수소인 방전가스나 탄소화합물인 스타팅가스중 어느 것에 또는 양자에 알곤 또는 헬륨과 같은 불활성가스를 혼합시킴으로써 향상될 수 있고, 산소, 과산화수소 또는 물을 에칭에 의 해서 형성된 막내에 혼합된 비-다이아몬드 탄소를 제거하기 위하여 혼합시킬 수 있다.

플라즈마 제트 발생장치는 제6도에 나타난 바와 같이 양극26을 형성하는 둘러싸인 몸체, 절연부재로 지지된 음극 27등을 몸체내에 포함하고 방출가스 공급파이프 28이 몸체내로 열려있고 스타팅 가스 또는 고체입자를 운반하는 가스의 공급파이프 29가 전극 26상에 설치된 복수의 노즐 31의 내부로 열려있다. 직류 전압이 도선 30으로부터 전극들에 인가되어 전극들간에 계속적인 아크 방전을 하여 방전가스와 스타팅 가스를 활성화시켜서 고온을 지닌 플라즈마 제트33를 형성한다.

본 발명에 의한 금붕다이아몬드 화학증착을 위하여 제9도에 나타난 열플라즈마 발생장치가 감압챔버 37내에 설치되었다. 챔버 37은 노즐 31에 대향하여 기판 35을 지지하기 위한 수냉기판 홀더 36이 설치되어 있다. 제7도에 4개의 노즐 31을 나타냈다. 각

노즐은 최소 2mm의 구멍을 가졌고, 29

2의 기판35가 노즐 31의 10mm아래에 배치되었다. 챔버내의 압력이 100Torr로 감압되었고, 수소가스가 1000SCCM의 유속으로 스타팅 가스 공급파이프 29로부터 노즐내로 공급되었다. 2Kw의 직류 전력이 전극들간에 가해졌다. 아크방전으로 발생한 프라즈마 제트 33이 한시간동안 기판에 계속해서 부딪침으로써 급냉되어 약 80 μ m의 두께와 약 4cm²의 면적을 갖는 다이아몬드막이 형성되었다. 이 막의 면적은 단일노즐을 사용한 경우에 얻어진 면적의 16배였다.

스타팅 가스 파이프 29는 제8도에 나타낸 바와 같이 노즐 31외부에 열릴수도 있어 가스를 프라즈마 제트내로 불어넣는다.

본 발명에 의하면, 다이아몬드의 직류 프라즈마 제트 화학증착법에서는 고속막 형성이 가능하고, 막 형성면적은 크게 증가될 수 있어서, 원가와 생산성 개선이 실현될 수 있는 것이다.

상기 실시예에서, 프라즈마 제트는 다이아몬드의 화학증착을 행하기 위해서 사용되나, 스타팅 가스의 공급 파이프를 거쳐서 알곤 등의 가스와 함께 운반되는 무기물질또는 금속물질으로 구성되는 분말 또는 액체나 고체 미세입자를 운반하는 가스를 노즐 31의 내부로 공급할 수 도 있고, 이 무기물질 또는 금속물질을 프라즈마 제트로 용융시켜 기판상에 프라즈마 스프레이막을 형성시킨다.

제8도에 나타낸 바와 같이 노즐 31외부에 열린 스타팅 가스 또는 액이나 고체미세입자들을 운반하는 가스공급파이프 29를 거쳐서 무기물질 또는 금속물질이 알곤 가스등에 의해서 운반되어 프라즈마 제트내로 불어넣어진다.

금속물질로서는 고용점 금속들, 초합금들 서미트(cermet)등을 사용할 수 있다. 무기물질로서는 초전도물질 Y-Ba-Cu-O 시스템, Bi-Sr-Ca-Cu-O시스템, 세라믹스, 흑연 유리등이 사용될 수 있다. 예를 들어 무기물질분말로서는 Y-Ba-CuO 시스템 초전도 세라믹의 분말이 가스공급 파이프를 거쳐서 공급되어 약 100 μ m 두께와 약 4cm²면적의 프라즈마 스프레이막이 형성된다.

이 프라즈마 스프레이막은 액체질소온도인 절대온도 88.5K에서 전기저항이 영(0)인 초전도도를 나타냄을 알았다.

본 발명의 제4실시예에 의하면, 냉각된 기판에 부딪치게 함으로써 열프라즈마를 급냉시키는 대신에 프라즈마 제트내로 가스를 불어넣은 방법(가스냉각법)가 사용된다.

본 발명의 방법은 열프라즈마가 약 실온에서 프라즈마제트와 가스가 강제로 혼합됨으로써 순간적으로 냉각되기 때문에 기판에 상관없이 비평형 프라즈마를 생성할 수 있다.

그리하여 처리될 물질을 다이아몬드를 형성시킬 수 있는 온도로 비평형 프라즈마로 유지시킴으로써 고속으로 다이아몬드가 기판상에 합성될 수 있는 것이다. 바람직한 기판 온도는 800℃-1300℃이다.

제10도는 본 발명의 가스냉각에 의한 DC프라즈마 제트 CVD법에 의한 다이아몬드의 합성원리를 나타내고 있다.

제10도에서, 38은 음극, 39는 양극, 40은 방전가스, 41은 노즐, 42는 프라즈마제트, 43은 냉각가스 분출구, 44는 냉각가스, 45는 기판, 46은 다이아몬드막, 47은 아크전원, 48은 아크, 49는 비평형 프라즈마이다.

프라즈마 토치 50로서는 제10b도에 나타낸 단일전극을 갖는 토치 또는 제10c도에 나타낸 다수전극들을 갖는 토치등을 사용할 수 있다.

수소와 가스상 탄소화합물로 구성되는 가스 40을 흘리는 동안에 직류 전압이 음극 38과 양극 39간에 인가되어 아크방전을 48을 여기시켜서 방전가스가 급가열되어 5000℃의 온도 (노즐41 근처에서는 더 높음)를 갖는 열프라즈마를 형성한다. 이 조업중에 온도 급상승으로 생긴 체적 팽창에 의해서 열프라즈마는 초음속 프라즈마 제트 42로 되어서 노즐41을 거쳐서 방출된다.

수소가스는 프라즈마 제트42에 대한 냉각가스로서 불어넣어 강제혼합이 행해져서 열프라즈마를 급냉시켜서 비평형프라즈마 49를 발생시킨다. 기판 45를 이 비평형 프라즈마 49내에 놓음으로써 단수명 반응을 지닌 수소등의 활성종의 기판상에서 소멸되어 이전에 다이아몬드막 46이 기판표면에 성장된다.

제11a, 11b도 및 12a, 12b도는 냉각가스의 흐름이 통과되지 않을 경우의 프라즈마 제트와 냉각가스의 흐름이 통과될 경우의 프라즈마를 나타내고 있다. 제12a, 12b도의 경우에 가스냉각이 행해질 경우 프라즈마 제트의 길이가 열프라즈마의 급냉을 하도록 극히 짧아야 함을 알 수있다.

따라서, DC프라즈마 제트 CVD법의 본 발명은 종래의 방법의 경우와 비교하면 열프라즈마가 기판에 상관없이 급냉될 수 있기 때문에 사용되는 기판의 형에 제한이 없는 것이기 때문에 다이아몬드는 어느 기판상에 서로 고속으로 성장되는 것이다.

본 발명에서는 어느 탄화수소도 스타팅 가스로서 사용될 수 있으나 질소, 산소 또는 분자상의 할로겐 함유 탄화수소 또는 할로겐화 탄소를 사용하는 것이 바람직하다.

수소이외에 헬륨, 알곤등의 불활성가스를 스타팅 가스인 탄소화합물과 방전가스로서 혼합시킴으로써 아크방전의 안정이 개선될 수 있다. 이 경우에 막증착속도는 저하되지만 막표면의 균등성이 향상되는 이점을 얻는다.

또한, 물, 과산화수소, 일산화탄소등의 불활성 가스의 소량을 혼합시킴으로써 에칭에 의한 다이아몬드탄소를 제거하는 효과가 향상된다.

고이온화 전위와 방전이 어려운 수소가 방전가스로 사용되므로 전극재료는 내열성을 갖는 것이 바람직하다.

란탄산화물, 이트륨산화물, 셀렌, 산화물등의 희토류 원소 산화물등이 가해져 있는 텅스텐은 전극재료로써 훌륭한 것이다.

또한 전극들로부터의 불순물이 들어오는 것을 방지하기 위하여 고순도의 탄소전극을 사용하는 것이 바람직하다.

상술한 바와 같이 종래기술의 다이아몬드 합성법들은 상업적으로 만족스러운 것이 아니며 본 발명의 제5실시예에 의해서 프라즈마 프레임 스프레이 원리를 이용한 새로운다이아몬드 합성법이 창조되어 기판상에 공업적으로 다이아몬드를 합성시킬 수 있게 되었다.

그러나, 예들들어 수소와 메탄등의 탄소화합물의 혼합가스는 가스로서 사용하고 화학적으로 증착시켜 열프라즈마CVD장치에 의해서 다이아몬드막을 형성하는 이 방법에서는 방전이 불안정하여 안정된 프라즈마 제트가 얻어지지 않는 문제가 있다. 이 문제들을 예를 들면, (1) 수소의 극히 높은 방전전압, (2) 메탄분해로 인한 열 발생과 체적팽창, (3)전극을 갖는 프레임 스프레이 장치의 전극상에 붙은 메탄의 분해에 의해서 발생하는 탄소반응 등이다.

기판온도와 취입 프라즈마량이 변경되어 균질의 다이아몬드 막이 형성될 수 없다.

제13도는 상술한 열프라즈마 CVD법의 원리를 나타내고 있다. 즉, 양극53과 음극54간에 방전가스($H_2 + CH_4$)를 흘리는 동안에 직류전원56으로 전압을 인가함으로써 아크방전57을 여기시켜 5000℃이상의 아크프라즈마를 발생한다.

프라즈마 토치 63의 아크 프라즈마 발생부로 공급된 스타팅 가스55는 고온으로 급가열되어서, 활성화되고, 고밀도의 기들을 발생한다.

그리하여 체적은 팽창되고, 초음속 프라즈마가 프라즈마 제트58로서 노즐로부터 분출된다.

이 방법에 의해서 프라즈마 제트58를 처리될 기판 59상에 부딪치게 하여 기판상에서 단수명의 기들이 소멸되기 전에 효율중계 CVD반응을 행하여 다이아몬드막 60을 형성한다.

상기 목적으로 사용되는 기판 59는 수냉기판홀더 61상에 올려놓고 수냉홀더 61로 공급되는 냉각수 62로 예를 들어 400-1500℃, 바람직하게는 800-1300℃로 냉각시킨다. 그러나 상술한 바와 같이 다이아몬드막이 기판상에 증기상으로 효과적으로 증착될지라도 안정된 프라즈마제트는 상술한 이유들 때문에 얻을 수 없는 것이다. 그리하여 균질의 다이아몬드막이 합성될 수 없는 것이다. 그리하여 균질의 다이아몬드막이 합성될 수 없는 것이다.

대조적으로 제14도에 나타낸 바와 같이 본 발명에 의해서 2개의 르프라즈마 토치들 64, 65가 갖추어져서 H_2 가스(또는 증래방법에서의 H_2 와 불활성가스의 혼합가스)가 토치내로 인도된다.

한편 메탄(CH_4)가스(또는 CH_4 와 Ar과 같은 불활성가스의 혼합가스)는 다른 토치로 인도되고, 양극들 66, 67과 음극들 68, 69간에 각각 직류전원들 70, 71로부터 전압들을 인가함으로써 아크방전이 여기된다. 그리하여 프라즈마 제트들 72, 73이 분출된다. 이들 프라즈마 제트들은 수냉기판 홀더 74상에 놓인 기판 75상에 균질의 다이아몬드 막 76을 증착시킨다.

복수의 프라즈마 제트들은 서로 부딪치게 함으로써 미세 다이아몬드 핵들이 형성되어 탄소함유 화합물을 프라즈마 제트내에 프라즈마로 형성시키고, 화합물이 급냉된다. 그리하여 본 발명의 제6실시예에 의해서 종래 기술에서는 수개의 다이아몬드 핵들이 성장되어 다이아몬드막 표면이 고르지 못했던 것과는 달라서 양호한 균질의 원할한 다이아몬드막이 형성되는 것이다.

제15도는 다른 프라즈마 제트 발생토치가 하나인 열프라즈마 CVD장치상에 장착된 장치의 원리를 나타내고 있다.

제15도에서 78는 양극, 79는 음극, 80은 방전가스 또는 스타팅 가스를 함유하는 방전가스, 81은 냉각가스 또는 스타팅 가스를 함유하는 냉각가스, 82는 아크, 83는 노즐, 84는 프라즈마제트, 85는 진공 챔버, 86는 기판홀더, 87는 기판 및 88는 다이아몬드 막이다.

제16도는 본 발명의 실시를 위한 장치의 전체도이다. 제16도에서, 89는 제1토치, 90는 제2토치, 91, 92는 각 토치용 아크전원들, 93, 94는 각 토치용 냉각수 설비들, 95는 기판보지대, 96는 토치보지구, 97은 배기시스템, 98은 가스병, 99은 유량계, 100은 스타팅 가스를 함유하는 방전가스 공급파이프, 101은 스타팅 가스 및 또는 냉각가스 공급파이프 102는 냉각가스 분출파이프이다.

5cm의 Si기판 87을 토치 89의 100mm아래에 세트시킨다. 로터리 펌프로 1×10

-2 가 되도록 까지 배기한 다음 3kw의 전력과 100Torr의 시스템 압력하에 방전가스 H_2 20SLM로 스타팅가스 CH_4 를 500SCCM로 토치 89로 공급한다. 동시에 20SLM의 H

2 가스와 100SCCM의 스타팅가스로 1kw의 방전전력하에 토치 90로 공급하여 기판으로부터 35mm거리에 또 기판과 60° 각에 있는 토치로 1시간 동안막을 형성시켰다. 이막을 X-선 회절 및 라만 스펙트로스코피로 분석했을 때 형성된 다이아몬드의 최고치를 알았다. 제17도는 본 발명에 의 한 2개의 프라즈마토치들로 형성된 두께 $35\mu m$ 의 다이아몬드막을 나타내고 있다. 막형성속도는 $100\mu m/hr$ 였다.

제18도는 비교방법에 의 한 단일프라즈마토치 89에 의 해서 형성된 다이아몬드막을 나타내고 있다.

본 발명에 의하여 원활하고 균질표면을 갖는 다이아몬드막이 고속으로 형성되는 것이다.

상기 실시예에서는 수소가 방전가스 공급파이프 100으로부터, 또 메탄은 스타팅가스 공급파이프 101로부터 프라즈마 토치들 89, 90으로 공급되었으나, 수소와 메탄을 모두 방전가스 공급파이프 100로부터 공급할 수 도 있고, 냉각가스와 메탄을 스타팅가스 및 또는 냉각 가스공급 파이프 101로부터 공급할 수 도있다. 또한 방전가스와 스타팅 가스를 프라즈마 토치들 중 하나 에만, 방전가스만 다른 프라즈마 제트들로 공급하는 등 여러 가지로 변경시켜 실시할 수 있다. 요점은 복수의 프라즈마 제트들이 조사 되어 탄소원이 프라즈마 제트 들내에서 프라즈마로 형성되어 기판상에 다이아몬드막을 형성한다는 것이다. 또한 복수의 프라즈마 제트들의 각도들로는 증착속도를 위하여 기판에 직각이 바람직하지만 필요에 따라 서 최적의 소정각도로 세트 시킬 수 있는 것이다.

상기 복수의 프라즈마 제트로서는 직류 아크 방전에 의 한 직류 프라즈마 제트들이 상술되었으나, 고주파방전에 의하는 RF프라즈마, 레이저빔으로 광마크 방전에 의하는 광아크 프라즈마 제트 및 마이크로 방전으로 마이크로 웨이브 프라즈마 제트 고류방전에 의 하는 프라즈마 제트등의 각종 의 복수의 프라즈마들을 사용할 수 도있다. 르프라즈마 발생분위기로서는 감압하의 분위기가 바람직하나 대기압 또는 가압하의 분위기역시 다이아몬드막 형성에 사용될 수 도있다. 또 이 방법은 다이아몬드 분말합성을 위해서 도 역시 적용시킬 수 있다.

본 발명의 제6실시예에 의하면, DC프라즈마 제트 CVD법으로 다이아몬드 막이 고속으로 원활하고 균질의 표면으로 형성시킬 수 있다. 그리하여 코팅 적용범위가 광범위하게 넓혀 진다. 또한 반도체장치를 위한 다이아몬드 히트싱크 또는 다이아몬드 회로기판을 용이하게 실현시킬 수 있다.

본 발명의 제7실시예인 다이아몬드막의 에피택셜 성장을 위한 방법은 프라즈마로 공급되는 탄소원 함유스타팅 물질을 분출하고, 이 열 프라즈마를 급냉시킴으로써 성장시키도록 되어 있다.

이 다이아몬드 성장법에 있어서 는 수소가 방전가스로 통상사용되고, 어떤 탄소화합물도 탄소원을 위한 스타팅 가스로 사용될 수 있으나, 분자상의 O, N, 할로겐등을 함유하는 탄화수소 또는 유기물질을 사용하는 것이 바람직하다.

Ar, He등의 불활성 가스를 방전가스 또는 스타팅 가스에 혼합시킬 수 도있다. 이 경우에는 프라즈마의 안전성이 더욱 개선되나 막증착속도는 낮아진다. 또 비결정탄소등의 비다이아몬드 탄소의 에칭을 고양시키기 위하여 소량의 O

2 , H_2O , H_2O_2 , CO등의 산화성가스도 역시 스타팅 가스내에 혼합시킬 수 있다.

또 B_2H_6 , NH_3 , PH_3 등의 가스를 미소량 스타팅 가스내에 혼합시키거나 프라즈마 제트내에 별도로 공급함으로써 반도체 다이아몬드를 얻을 수 도있는 것이다.

스타팅 가스는 아크방전부를 통과하지 않고 프라즈마의 개시단의 중심으로 공급된다. 그 질문으로 본 발명의 프라즈마 제트 분사장치를 아래에 기술된 바와 같이 사용하는 것이 유리하다.

본 발명의 프라즈마제트분사장치가 고온 초도전 산화물(Ba-Y-Cu-O 시스템, Bi-Sr-Ca-Cu-O시스템등)을 프라즈마 플레임 스프레이를 위하여 사용될 경우, 초도전 산화물의 미세분말이 제19도내의 109를 거쳐서 운반가스와 함께 공급되어 프라즈마내에서 용융되어 기판상에 막 형성을 하게 된다. 물론 이 경우에는 프라즈마 분위기로서 산화성 분위기, 산소 분위기, 공급분위기등이 사용될 수 있다.

본 발명의 프라즈마 분사장치는 제19도에 나타난 바와 같이 외측전극 104의 분사노즐 106의 중심에 위치한 스타팅 가스 분출구 108를 갖는 내부전극 103의 중심축선에 연하여 연장되는 스타팅스가스(또는 스타팅 물질분말을 함유하는 가스)공급구멍 109 및 전극 103과 외측전극104간에 방전되나 스타팅 가스(또는 스타팅 물질분말을 함유하는 가스)와 접촉되지 않는 아크 113를 갖고 있다. 그리하여 아크 113의 균등한 형성이 저해받지 않는 것이다.

더욱이 스타팅 가스(또는 스타팅 물질분말을 함유하는 가스)109가 프라즈마 제트 107의 개시단의 중심부로 나가므로 프라즈마 제트 107내에 형성되는 프라즈마가 균등하게 분포될 수 있고, 이 것을 증기상 증착 또는 열프라즈마에 사용함으로써 증착생성물의 형성과 성장을 위하여 이용되어 균등하고 원활한 막이 성장될 수 있는 것이다.

이 장치를 기판으로서 다이아몬드 및 다이아몬드 이외의 물질의 성장에 사용함으로써 다결정 다이아몬드 가 그 표면상에 합성될

수 있는 것이다.

제 19도는 본 발명의 장치로 다이아몬드막을 형성시키는 원리를 나타내고 있다.

이 장치는 음극의 중심에 설치된 분출구를 통하여 스타팅 가스를 프라즈마 제트로 공급하는데 용이하게 되어 있어서, 스타팅 가스를 프라즈마 제트로 균등하게 공급하여 막 두께의 균등성이 향상될 수 있고, 또는 스타팅 가스가 탄소화합물일 경우에 흑연의 발생이 방지되는 것이다. 제19도에서 103는 음극, 104는 양극, 105는 방전가스, 106는 노즐, 107은 프라즈마 제트, 108는 스타팅 가스 분출구, 109는 스타팅가스, 110은 기판, 111은 다이아몬드막, 112는 아크전원 및 113는 아크이다.

방전가스 105로서 수소가스를 20ℓ/분 유속으로 또 스타팅 가스로서 메탄가스를 0.2ℓ/분 유속으로 흘리는 동안에 90V의 직류전압이 가해져서 아크방전 113을 여기하여 방전가스가 가열되어 노즐 106둘레에 5000℃이상의 온도의 열프라즈마로 되었다.

이 경우에 온도 급상승에 의해서 생긴 체적팽창으로 인해서 열프라즈마는 초음속 프라즈마 제트 107로 되어 노즐 106을 통하여 분출된다. 스타팅가스는 아크방전부를 통과하지 않지만 프라즈마 제트내로 직접 공급된다. 프라즈마제트는 올리브덴기판(5×5×0.5mm)에 부딪침으로써 급냉되어 다이아몬드막을 성장시킨다.

이 결과로 두께 200 μ m의 다결정 다이아몬드막이 1시간내에 얻어졌다. 표면조도를 측정했더니 R

μ_{max} 는 10 μ m였다. 이 값은 스타팅 물질가스를 방전가스와 함께 공급하는 방법에 의 한 두께 50 μ m에 비해서 크게 개선된 것이다.

이 장치에 있어서는 아크내에 스타팅 가스가 들어 있지 않으므로 안정된 방전을 얻을 수 있다. 또한 모든 스타팅 가스는 프라즈마 제트내로 공급되므로 흑연의 발생이 방지될 수 있는 것이다.

다이아몬드 성장의 경우에 단지 고이온화 전위 때문에 어려움을 갖고 방전되는 수소를 사용하므로 안정된 방전을 발생할 수 있도록 고내열성 전극재료를 사용하는 것이 바람직하다.

탄산화물, 이트륨산화물, 세륨산화물등이 가해진 텅스텐이 훌륭한 전극이다. 또한 전극으로부터 불순물이 들어오는 것을 방지하기 위하여 고순도의 탄소전극을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 프라즈마 분사장치는 상술한 바와 같은 다이아몬드 합성에 유익하게 사용될 수 있으나 물론 다른 목적으로도 사용될 수 있는 것이다.

[실시에]본 발명을 이제 더 상세히 설명하겠다. 그러나, 다음 실시예에 한정되는 것은 아니다. 모든 부와 % 는 병기하지 않는 한 중량기준이다.

[실시에 1(제1 및 제2도)]제2도는 본 발명의 실시를 위한 열프라즈마 장치의 개략도이며, 제1도에 나타난 프라즈마 제트 발생부는 프라즈마토치 8를 나타낸다.

장치내에서 기판홀더 9는 프라즈마 토치8과 대향하여 배치되고 이 홀더는 수냉식이고, 처리될 기판 7이 그 위에 놓인다.

또 이장치는 배기 시스템 10에 연결되어 있다.

다음에 프라즈마 토치8에는 방전가스를 방전전극들 1, 2사이에 공급하기 위한 방전가스 공급파이프 11과 스타팅 가스를 아크 프라즈마로 공급하기 위한 스타팅 가스 공급파이프 12가 연결되어 있고, 방전전극들 1 및 2로 전력을 공급하기 위한 아크 전원13과 처리될 기판 7상으로 기들을 집중시키기 위한 바이어스 전원14가 설치되어 있다.

아래에 일례로서 실리콘(Si)기판(30mm×30mm)를 처리했다. 기판과 프라즈마 토치 8간에는 300mm간격을 유지시켰다.

먼저 장치가 배기시스템 10에 의해서 내부가 1×10^{-2} Torr가 되도록 배기했다.

수소가스를 방출가스 공급파이프11를 통하여 1000SCCM의 유속으로 공급하고, 메탄가스(CH₄)를 스타팅 물질 공급파이프 12를 통하여 100SCCM의 유속으로 공급했다.

챔버내의 진공도를 배기시스템 10에 의해서 100Torr로 유지시켰다. 그 다음에 아크전원으로서 2kw, 바이어스 전압으로서 300V를 인가했다.

그리하여 열프라즈마 CVD를 행한 후에 다이아몬드막이 1시간내에 형성되었다. 최고치만 나타내는 X-선 회절 및 라만 스펙트로스코피에 의 한 분석은 약 10 μ m두께였다.

이 증착속도는 증착속도가 1 μ m 이하인 종래기술의 CVD에 비해서 한자리수 이상이었다.

본 발명에 의하면, 극히 높은 밀도를 갖는 기들이 발생되므로 다이아몬드막이 종래기술과 비교하여 한자리수 높은 증착속도로 형성될 수 있어서, LSI를 위한 기판들을 위해 만족될 수 있는 것이다.

[실시에 2(제3도)]제3도내의 양극 15와 음극 16이 둘다 2중량%의 이트륨산화물이 가해진 스테인으로 제조되고, 프라즈마 토치는 수냉구조이며 챔버 22내의 보지구(도시안됨) 상에 노즐 20의 방향이 가변되게 고정되어 있다.

수냉기판 홀더 23는 종 및 또는 횡방향으로 이동가능하고 노즐과 기판간의 거리는 가변이다.

5mm4각이고, 두께0.2mm의 실리콘 웨이퍼 24가 기판홀더 23상에 고정하고, 제3도에 나타난 바와 같이 챔버 22를 2×10

$^{-3}$ Torr로 배기시킨 다음 H_2 를 1kg/cm² 압력하에 20ℓ/분의 유속으로 통과시키고, 스타팅가스 18로 CH_4 를 1kg/cm²의 압력하에 40cc/분의 유속으로 전극간을 통과시켰다.

챔버 22의 압력은 100Torr로 유지시켰다.

정전류 아크전원으로부터 10A의 전류를 전극들간에 흘리고 전압이 일정하게되도록 까지 약 5분간 유지시켰다. 이때의 전압은 72V였다.

수냉기판 홀더 23를 노즐 20으로 서서히 접근시켜서 노즐과 기판간의 거리를 5mm에 고정시키고, 다이아몬드 합성을 1시간 동안 이 상태에서 행하였다. 합성된 다이아몬드를 전자현미경사진(SEM), X-선 회절, 라만 스펙트로스코피의 주사와 경도측정에 의해서 평가했다.

제20도에 나타난 바와 같이 다이아몬드막의 표면은 다이아몬드결정이 함께 모여 정기적으로 배열되어 있었다. 또 제21도의 SEM는 다이아몬드 막의 단면을 중앙부에, 실리콘 기판의 단면을 하부에, 다이아몬드막의 표면을 상부에 나타내고 있다.

다이아몬드막의 표면이 고르지 않는 곳이 없이 균등하게 형성됨을 알 수있다. 제 22도는 다이아몬드막의 X-선 회절의 패턴을 나타내고 있다.

즉, 다이아몬드 결정상들 (111), (220), (311)가 극히 뚜렷하고, (331) 및 (400)역시 인지할 수 있다. 제23도는 다이아몬드막의 라만 스펙트럼을 나타내고 있다.

다이아몬드의 최대고유치를 웨이브 넘버(wave number)1333cm⁻¹에서 인지할 수 있으며, 쉽게 알 수 있는 바와 같이 다른 흑연과 같은 탄소질물질의 최대치는 나타나 있지 않다.

빅커경도(Vickers hardness) Hv500에 대해서는 는 압력표시의 판단은 샘플의 고경도로 인해서 어려웠으나 8000kg/cm²이상일 것을 알았다.

상기 데이터로부터 합성된 다이아몬드는 양질의 다결정막인 것을 알았다.

또한 막두께는 8μm였고, 양질의 다이아몬드막이 종래 기술의 속도 80μm/h보다 10배이상의 고속으로 합성됨을 알았다. 또 이상태로 10시간 합성이 행해졌을 때 에 막두께는 기판중앙부에서 약 1mm, 주변부에서 0.6mm였다. 또 X-선 회절 및 라만 스펙트럼에 의해서 측정할 경우 단지 다이아몬드의 최고치만 나타났고, 흑연의 존재는 검출되지 않았다.

[실시에 3(제4도)]10×10×0.2mm의 Mo판을 기판으로 사용하여 제4도에 나타난 바와 같이 방전가스 17로서 H

2 가스를 20ℓ/분 Ar 가스는 20ml/분의 유속으로 공급하고, 2%의 아세톤을 함유하는 Ar 가스를 스타팅 가스18로서 2ℓ/분의 유속으로 프라즈마 제트로 공급하여 아크전류 20A, 전압 60V, 노즐과 기판사이의 거리 10mm로 다이아몬드를 1시간 동안 합성시켰다. 막 두께는 60μm이었고, 막품질은 실시예 2와 같았다.

[실시에들 4-9(제3도 및 제4도)]예를 들어 내측전극공급가스를 변경시키거나 전극들간에 형성된 열프라즈마 제트내로 가스를 공급함으로써 반응상태를 변경했을 때 의 다이아몬드막 형성속도들을 다음표에 요약했다.

다이아몬드막들의 막질들은 실시예 2와 같았다.

| 실시예 번호 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|------------|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 내측전극 | H_2 20 | H_2 20 | H_2 20 | H_2 20 | H_2 20 | H_2 20 |
| 공급가스 | CH_4 1 | CH_3OH | Ar 10 | CH_4 1 | CH_3Cl | CH_3F |
| (ℓ/분) | H_2O 1 | 0.5 | | | 0.04 | 0.04 |
| 제트노즐 | 표면에밀착된 Ar 2 | | | | | |
| 가스공급 | 0.1 H_2O | | | | | |
| (ℓ/분) | H_2 2 | | | | | |
| 기판 | Si | Si | Mo | Si | Si | Si |
| 기판의 두께(μm) | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 압력(Torr) | 130 | 130 | 200 | 130 | 130 | 130 |
| 아크전류(A) | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 노즐-기판 | 5 | 5 | 10 | 5 | 5 | 5 |
| 거리(mm) | | | | | | |
| 합성속도(μm/h) | 30 | 45 | 70 | 60 | 60 | 30 |

본발명의 프라즈마 제트 CVD법에 의해서 양질의 다이아몬드가 80μm/h의 속도로 증착되고, 이속도는 종래 기술의 속도보다도

훨씬 높다. 그리하여 증기상 합성에 의해서 염가의 다이아몬드의 실용에 큰 발전을 한 것이다. 이 방법에 의해서 합성된 다이아몬드가 반도체의 히트싱크나 회로기판으로서 사용될 때 대폭의 원가절감과 성능개선이 얻어진다.

[실시에 10(제24도)]제24도는 본 발명에 의해서 실시되는 가스냉각 DC플라즈마 제트 CVD법에 의한 다이아몬드 합성장치를 나타내고 있다. 제24도에서 115는 플라즈마 토치, 116는 방전가스 공급파이프, 117는 냉각가스 공급파이프, 114는 아크전원, 118은 토치를 위한 냉각수배관, 119는 기판홀더, 120는 기판, 121은 진공챔버, 122는 배기시스템, 123은 토치보지구, 124는 유량계, 125는 가스병, 126은 냉각가스 분출구 및 127는 기판보지구.

이 플라즈마 토치는 양극과 음극은 모두 함께 하고, 2중량%의 이크롬 산화물을 갖는 텅그스텐으로 제조된 수냉 구조물이다. 플라즈마 토치 115와 기판홀더 119의 각각의 위치와 방향은 고정구에 의해서 조정되고, 따라서 다이아몬드막이 넓은 면적의 기판 또는 복잡한 표면 형태를 갖는 처리될 재료상에 균등하게 성장시킬 수 있다. 또 제24도에는 나타내지 않았지만 기판홀더 119는 기판을 가열시키기 위한 히터 또는 기판온도를 제어하기 위한 수냉 기구를 장착할 수 도있다.

[실시에 11(제24도)]기판으로서 5×5×0.2mm의 Si웨이퍼를 사용하며, 진공챔버 내부를 2×10

⁻³Torr로 배기시킨 다음에 방전가스로서 수소를 1kg/cm²의 압력하에 20l/분의 유속으로 흘리고 메탄을 1kg/cm²의 압력으로 80ml/분의 유속으로 전극들간에 흘리고 또 수소를 냉각가스로서 1kg/cm²압력하에 20l/분의 유속으로 흘려서 진공챔버내의 압력을 200Torr로 유지시켰다. 냉각가스는 제24도의 냉각가스 공급파이프 117로부터 공급되고, 토치 노즐의 3mm 아래에 있는 4개의 냉각가스 분출구들 126을 통하여 플라즈마 제트를 향해서 분출된다. 정준류 아크전원 114로부터 10A의 전류가 플라즈마 토치 115의 양전극들간에 흘려서 전압이 일정하게 될 때 까지 5분간 유지했다. 기판홀더 119를 토치 115의 노즐로 서서히 접근시켜 노즐과 기판과의 거리를 5mm로 고정시켰다. 그리하여 이 상태하에 10분동안 막형성을 진행시켰다. 증착된 다이아몬드는 전자 현미경(SEM), X-선회절, 라만 스펙트로스코피를 주사시키고 경도를 측정하여 평가했다.

제25도에 나타낸 SEM로부터 다이아몬드의 표면이 함께 모인 정규배열된 다이아몬드 결정들을 갖고 있음을 볼 수 있었다.

한편 제26도내의 SEM는 중앙부에 다이아몬드의 단면을, 하부에 실리콘 기판의 단면을, 상부에 다이아몬드막의 표면을 나타내고 있다. 또 다이아몬드막의 표면이 고르지 않음이 없이 균등하게 형성되었음을 볼 수 있었다.

또한 합성된 다이아몬드가 선명한 자체형태를 갖는 조밀한 다결정이며, 두께가 약15μm임을 볼 수 있었다.

제27도는 Cu X₁선으로, x-선회절패턴을 나타내고 있다. (111), (220), (311)은 극히 뚜렷하고, (331) 및 (440)도 볼 수 있다. 그리하여 입방결정 다이아몬드의 단 하나의 뚜렷한 피크가 검출되었다. 제28도는 다이아몬드막의 라만 스펙트럼을 나타내고 있다. 즉, 다이아몬드의 고유피크를 웨이브 넘버 1333cm

⁻¹에서 볼 수 있고, 흑연과 같은 다른 탄소성 물질의 피크를 볼 수 없음을 알았다.

비커스 경도에 대해서는 측정된 값이 천연 다이아몬드와 같음을 알았다. 즉, 500g의 부하에서 약 10000kg/cm

2였다.

상기의 결과로부터 합성된 다이아몬드가 양질의 다결정막임을 알 수 있었고, 막증착속도가 100μm/h로 높음을 알았다.

[실시에12(제24도)]10×10×1mm의 백금판을 기판으로 사용하여 실시예11의 조건하에 막형성을 할 경우에 플라즈마 토치는 백금판상을 2mm/h의 속도로 주사시켜 0.4mm두께의 다이아몬드막이 백금판상에 형성시켰다. 이 다이아몬드막을 백금판으로부터 벗겨 10×10×0.4mm의 다이아몬드판을 얻었다.

[실시에 13-22(제24도)]각종 조건들하에서 시도한 다이아몬드 합성결과를 아래에 나타냈다.

고속으로 증착된 다이아몬드들의 예 :

| 실시예 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 |
|-----------------|--|--|--|----------------------------|---|
| 방전가스 (l/min) | H ₂ 30 | H ₂ 10 Ar 10 CH ₄ 0.06 | H ₂ 30 CH ₄ 0.3 | H ₂ 30 | H ₂ 30 |
| 냉각가스 (l/min) | H ₂ 30 CH ₄ 0.5 | H ₂ 30 | H ₂ 30 | H ₂ 30 아세톤 3 | H ₂ 30 CH ₃ Cl 0.5 |
| 기판부재 (mm) | Si 2 | Si 2 | Si 2 | Si 2 | Si 2 |
| 압력 (Torr) | 200 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 전류 (A) | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 노즐-기판 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 거리 (mm) | | | | | |
| 막증착속도 (μm/h) | 100 | 70 | 80 | 100 | 80 |

양질이 아닌 다이아몬드의 예 :

| 예 | 18 | 19 | 20 | 21 |
|------------------|--|---|--|--|
| 방전가스 (L/min) | H ₂ 20 CH ₄ 0.5 | H ₂ 20 Ar 10 CH ₄ 0.5 | H ₂ 20 CH ₄ 0.5 | H ₂ 20 CH ₄ 0.5 |
| 냉각가스 (L/min) | H ₂ 20 CH ₄ 0.5 | H ₂ 20 CH ₄ 0.5 | H ₂ 20 CH ₄ 0.5 | H ₂ 20 CH ₄ 0.5 |
| 기판두께 (mm) | Si | Si | Si | Si |
| 압력 (Torr) | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 아크전원 (A) | 10 | 20 | 10 | 10 |
| 노즐-기판거리 (mm) | 20 | 5 | 5 | 5 |
| 박층의 속도 (nm/h) | | 300 | 10 | |
| 생산물 | - | 거친데 층상형 | 두꺼운 막소 | 다이어몬드 |

[비교예 1]상술한 실시예에 가스냉각을 사용하지 않았음 : 기판으로서, 5×5×0.2mm의 Si웨이프를 사용하고, 진공챔버 내부를 2×10

-3Torr로 배기시킨 후에 수소를 방전가스로서 1kg/cm²압력하에 20/분의 유속으로 흘리고 메탄을 1kg/cm²압력하에 전극들간에 40ml/분의 유속으로 흘려 진공챔버내의 압력을 100Torr로 유지시켰다. 정준류 아크전원으로부터 10A의 전류를 전압이 일정치가 되도록 까지 5분간 토치에 흘렸다. 이때의 전압은 65V였다. 제24도내의 기판홀더 119를 토치 115로 서서히 접근시켜 노즐과 기판간의 거리를 15mm로 고정시켰다. 이 상태하에서 막을1시간 동안 증착시켜서 두께 60μm의 양질의 다이아몬드막을 얻었다.

상기에 예서는 열플라즈마를 급냉시킴으로써 고농도의 기를 갖는 활성 비다이아몬드 플라즈마를 형성하는 수단으로 서 일례를 보이고 있다.

즉, 냉각가스는 열플라즈마에 대해서 4개의 냉각가스 분출구로부터 분출되는 플라즈마에 부딪치나 냉각가스가 플라즈마 제트의 중심축선을 향해 분사될 수 있는 것이다. 또 온도분포를 형성하고, 또는 래디칼의 집중을 형성시키지 않도록 하기 위하여 플라즈마 제트의 하나의 방향으로 만 냉각가스를 분출시킬 수 도있다.

본 발명의 가스냉각DC플라즈마 제트 CVD법에 의하면 기판과 상관없이 열플라즈마가 급냉될 수 있기 때문에 종래기술의 DC플라즈마 제트 CVD법에 비하여 다이아몬드는 어떤 기판상에서 약 100μm/h의 높은 막증착속도로 성장될 수 있어서 다이아몬드 코팅 적용범위가 크게 넓혀지는 것이다.

이것은 증기상 합성에 의 한 염기의 다이아몬드 증착의 실용화에 대한 큰 발전인 것이며, 본 방법에 의 한 합성 다이아몬드는 반도체의 히트싱크나 회로기판으로 사용될 경우 크게 원가를 저감시키고 성능을 향상시킨다. 그리하여 반도체의 다이아몬드 히트싱크 또는 다이아몬드 회로기판을 용이하게 실현시킬 수 있는 것이다.

[실시예 23 및 비교예 2(제14도)]제13도(비교예2) 및 제14도(실시예23)의 장치들을 사용하고, 10×10×0.5mm(두께)의 실리콘 기판을 냉각수로 냉각되는 기판 홀더상에 놓았다.

전극으로서 텅그스텐을 사용한 플라즈마 토치에 의 해서 기판상에 다이아몬드막을 증착시켰다.

제14도에 나타난 장치에 있어서는 20ℓ/분의 유속의 수소가스와 0.2ℓ/분의 유속의 메탄가스의 혼합가스를 인도하여 방전을 행하였다.

방전전압은 중심치인 90V를 20V만큼 변동했었다.

플라즈마 제트의 형태는 크게 변화되었었으나 1시간 동안에 180μm두께의 다이아몬드막이 증착되었다.

X-선회절과 라만 스펙트로스코피로 분석한 바 단지 다이아몬드의 피크만 나타냈다.

한편 제14도에 나타난 장치에서는 수소 및 메탄가스는 각각 별도의 토치에 수소는 20ℓ/분, 메탄은 0.2ℓ/분의 유속으로 따로따로 인도하고 방전을 시켰다. 수소를 위한 토치의 방전전압은 극히 안정된 100V±2V이고, 메탄을위한 토치의 방전전압은 30V±2V이고, 플라즈마의 형태는 일정하였다. 그리하여 약 150μm두께의 균질 다이아몬드를 얻었다.

상술한 바와 같이 본 발명에 의하면, 수소가스와 메탄가스와 같은 탄소화합물가스가 별도의 플라즈마 제트로서 공급되므로 다이아몬드막이 종래 기술과 비교하여 극히 안정되고, 고효율로 형성될 수 있어서 LSI를 위한 기판에 대한 요구가 만족될 수 있는 것이다. 또한 본발명에 의하면, DC아크방전대신에 가열 필라멘트 마이크로 웨이브 방전 및 RF방전을 사용할 수 있는 것이다.

[실시예 24(제19도)]제19도 및 제24도는 본 발명의 방법을 실시하는데 사용되는 플라즈마 제트 CVD장치들을 개략적으로 나타내고 있다.

도면에서 115는 플라즈마 토치, 116는 방전가스 공급파이프, 114는 아크전원, 118은 토치를 위한 냉각수 배관, 119은 기판홀더, 120는 다이아몬드 기판, 121은 진공챔버, 122는 배기시스템, 123은 토치 보지구, 124는 유량계, 125는 가스병, 126은 스타팅 가스 공급파이프 및 127는 기판보지구이다.

플라즈마 토치 115는 양극과 음극을 함께 갖는 2중량% 의 이트륨 산화물이 가해진 텅그스텐으로 제조된 수냉구조를 갖고 있다.

플라즈마토치 115와 기판홀더 119의 위치와 방향이 고정구들 123, 127에 의해서 조정될 수 있고, 플라즈마 제트와 기판에 관계시켜 이동될 수 있어서 넓은 면적을 갖는 기판상이나 또는 복잡한 표면형태를 갖는 재료상에도 균등하게 다이아몬드막을 성장시킬 수 있는 것이다. 또 이 개략도에 나타내지 않았지만 기판온도를 제어하기 위하여 기판 가열용 히터 또는 수냉기구도 역시 장착시킬 수 있는 것이다.

인조 다이아몬드기판11a형 2×2×0.5mm를 사용하고 챔버를 2×10

-3Torr로 배기시킨 다음 방전가스로서 수소를 1kg/cm²압력하에 20ℓ/분의 유속으로 흘림으로써 챔버내의 압력을 120Torr로 유지시켰다.

20A의 전류를 전전류 아크전원으로부터 토치로 약5분동안 전압이 일정치가 되도록 까지 흘렸다. 이때의 전압은 50V였다. 기판을 서서히 토치에 접근시켜 노즐과 기판사이의 거리를 15mm로 고정시키고, 1시간동안 이 상태하에 막형성을 진행시켰다.

형성된 다이아몬드를 라만 스펙트로스코피와 경도측정에 의해서 평가했다. 라만 스펙트로스코피내에 다이아몬드만의 피크를 검출하였고, 비커스 경도는 500g부하하에 천연 다이아몬드와 같은 값인 약 10000이었다.

다이아몬드의 막두께는 약150μm였고, 막형성 속도는 150μm/h였다.

또 라우에법(Laue Method)에 의 한 X-선회절과 저에너지 전자회절(LEED)에 의하면, 단일 결정의 다이아몬드막이 베이스 다이아몬드 기판상에 에피택셜 성장되었음을 확인했다.

이 실시예에서는 아크전압 변동이 약10% 임을 알았다. 그리하여 종래 기술의 방법에서 약 20% 인 것에 비해서 아크안정성이 향상된 것이다.

또한 이 실시예에서는 흑연의 발생이 검출되지 않았다.

[실시예 25]도핑가스로서 0.1ml/분의 유속으로 B

²H₆를 스타팅가스내에 혼합시켜 실시예 24의 막형성조건하에 10분동안 막형성을 진행시켰다. 그 결과 10

-2Ω .cm의 비저항을 갖는 P-형 반도체 다이아몬드를 얻었다.

[실시예 26]기판으로서 5×5×0.2mm의 Si웨이퍼를 사용하고 챔버를 2×10

-3Torr로 배기시킨 다음 방전가스로서 수소를 1kg/cm²압력하에 20ℓ/분의 유속으로, 또 스타팅 가스로서 메탄을 1kg/cm²압력하에 0.5/분의 유속으로 흘려서 챔버내의 압력을 100Torr로 유지시켰다.

20A의 전류를 정전류 아크전원으로부터 토치로 흘려서 전압이 일정치가 되도록 까지 약5분간 유지시켰다. 이때의 전압은 50V였다.

기판을 서서히 토치에 접근시켜 노즐과 기판간의 거리를 20mm로 고정시켜 이 상태하에 1시간 동안막 형성을 진행시켰다.

형성된 다이아몬드를 X-선회절, 라만 스펙트로스코피 및 경도측정에 의해서 평가했다. 그결과는 X-선회절 및 라만 스펙트로스코피에 의 한 결과는 다이아몬드 피크만검출되고 비커스 경도는 천연 다이아몬드와 같은 값인 500g, 부하하에 약 10000이었다. 다이아몬드의 막두께는 약 200μm였고 막증착속도는 200μm/h였다.

합성된 다이아몬드막의 표면조도를 측정했더니 R_{max}는 약 10μm였고, 이 값은 방전가스내의 스타팅가스를 공급했을 때 의 값50μm에 비해서 크게 개선된 것이다.

다이아몬드 합성중의 아크전압 변동은 이 실시예에서는 약 10% 였으며 , 종래 기술의 약20% 에 비해서 아크 안정도도 역시 개선된 것이다.

이 실시예에서는 기판의 주변부에서의 흑연 발생은 검출되지 않았다.

[실시예 27]기판으로서 5×5×0.5mm의 몰리브덴판을 사용하고 스타팅가스로서 메탄을 유속0.2ℓ/분으로 공급하고 실시예26의 막형성 조건하에 10A의 전류, 전압90V를 양극과 음극에 인가시켰다. 그리하여 동양의 결과를 얻었다.

플라즈마 분사장치의 형태에 관해서 는 제19도에 단면을 나타내고 있으나, 음극 103과 양극104을 동심적으로 배치할 수 도있고, 음극103과 노즐 106의 스타팅가스 분출구를 비균등 방출특성이 일어나지 않는 다면체(구형등)또 타원형일 수 도있다. 또한 필요에 따라 내열성 절연재를 빗살들(comb teeth)모양으로 전극상에 설비시킬 수 있어 방전을 방해하지 않아서 넓은 면적의 코팅에 유익한 것이다.

다이아몬드가 아닌 기판으로서 수정유리, 텅스텐, 몰리브덴등을 표면처리없이 막성장을 시키는 사용이 가능하다.

방전분위기로는 감압분위기를 사용하여 이 방전의 안정도를 위하여 바람직하나 대기압에 감압분위기도 역시 사용할 수 있다. 상기 실시예에 다이아몬드막 성장의 예를 보이고 있다. 그러나 이방법은 다이아몬드 단일의 합성에도 적용시킬 수 있다.

또 본 발명의 플라즈마 분사장치는 상술한 바와 같이 Ba-Y-Cu-O시스템등의 고온 초도전성 산화물의 플라즈마 프레임 스프레이에도 역시 적용시킬 수 있다.

본 발명의 개량형DC플라즈마 제트 CVD장치에 의해서 다이아몬드막이 성장될 경우 훌륭한 표면원활도를 지닌 양질의 다이아몬드막이 200 $\mu\text{m}/\text{h}$ 의 급속막 증착속도로 합성될 수 있어 서 다이아몬드막의 적용범위가 크게 넓혀지는 것이다.

DC플라즈마 제트 CVD법에 의해서 다이아몬드의 에피택셜 성장을 행함으로써 150 μm 두께의 에피택셜막을 150 $\mu\text{m}/\text{h}$ 의 극히 높은 막형성속도로 얻을 수 있는 것이다.

반도체장치들의 다이아몬드 히트싱크나 다이아몬드 회로 기판을 용이하게 실현시킬 수 있으며, 또 반도체다이아몬드도 합성시킬 수 도있는 것이며, 또 이방법은 고온 초도전성 산화물등의 무기화합물의 플라즈마프레임 스프레이를 위하여 도 적용시킬 수 있는 것이다.

(57)청구의 범위

청구항1

열플라즈마 화학증착 장치의 양극과 음극의 사이에 방전가스를 공급하면서 아크방전을 행하는 단계, 발생된 플라즈마 제트에 가스상의 화합물을 공급함으로써 가스상의 탄소를 래디칼화하는 단계, 및 처리될 기판상에 상기 래디칼화된 플라즈마를 부딪치게 하여 상기 기판상에 다이아몬드막을 형성시키는 단계들로 구성된 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항2

수소함유 가스와 가스상 탄소화합물을 양극과 음극을 갖는 열플라즈마 발생장치내로 공급하는 단계, 전극들간의 직류 아크방전에 의해서 이 가스를 래디칼화하여 열플라즈마로 하는 단계, 이 열플라즈마를 감압된 챔버내로 열플라즈마 제트로 분사하는 단계, 상기 열플라즈마 제트를 냉각된 기판상에 부딪치게 하여 열플라즈마 제트를 급냉시켜 기판상에 다이아몬드막을 증착시키는 단계들로 구성된 것이 특징인 직류 아크방전에 의 한 다이아몬드 증착방법.

청구항3

제2항에 있어서, 상기 가스상의 탄소화합물은 탄화수소, 또는 분자상의 산소, 질소 또는 할로겐을 함유하는 탄화수소인 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항4

제2항에 있어서, 상기 수소함유 가스 또는 가스상의 탄소화합물이 불활성가스, 산화성 가스또는 그들의 혼합물을 더 포함하는 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항5

제4항에 있어서, 상기 산화성 가스는 산소, 물, 과산화수소 또는 일산화탄소인 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항6

제2항에 있어서, 상기 수소함유 가스 및 가스상의 탄소화합물이 열플라즈마 발생장치의 전극들간에 공급되는 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항7

제2항에 있어서, 상기 수소함유 가스는 열플라즈마 발생장치의 전극들사이에 공급되고, 상기 탄소화합물 함유가스는 전극들 사이로부터 분사된 플라즈마에 공급되는 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항8

제2항에 있어서, 상기 직류 아크방전은 전극으로서 탄소전극 또는 흑토류 산화물을 함유하는 텅그스텐 전극을 사용하여 행해지는 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항9

하나 의 극성 전극을 형성하는 둘러싸인 몸체내에 개방된 복수의 노즐 내벽과 이것에 대항하는 반대극성의 복수의 전극들간에 직류를 걸어줌으로써 아크방전을 행하는 단계, 이에 의하여 수소와 가스상 탄소화합물 함유가스를 래디칼화하여 열플라즈마를 형

성시키는 단계, 이 열플라즈마를 플라즈마 제트로서 감압챔버내로 분출시키는 단계, 냉각된 기판상에 상기플라즈마 제트를 부딪치게 하여 기판상에 다이아몬드막을 증착시키는 단계들로 구성된 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항10

제9항에 있어서, 상기 가스상의 탄소화합물은 분자상의 산소, 질소 또는 할로겐 함유 탄화수소인 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항11

제9항에 있어서, 상기 수소함유 가스 또는 가스상 탄소화합물이 불활성 가스, 산화성 가스 또는 그들의 혼합물을 더 포함하는 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항12

제11항에 있어서, 상기 산화성 가스는 산소, 물, 과산화수소 또는 일산화탄소인 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항13

제9항에 있어서, 상기 수소함유 가스와 상기 가스상의 탄소화합물은 열플라즈마 발생장치의 전극들사이에 공급되는 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항14

제9항에 있어서, 상기 수소함유 가스는 열플라즈마 발생 장치의 전극들 사이에 공급되고, 상기 탄소화합물을 함유하는 가스는 전극들 사이에서 분출되는 플라즈마 제트에 공급되는 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항15

제9항에 있어서, 상기 직류 아크방전은 전극으로서 탄소 전극 또는 흑연 산화물을 함유하는 텅그스텐전극을 사용하여 행해지는 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항16

양극과 음극을 갖고 있는 토치 형태의 열플라즈마 발생장치로 가스를 공급하는 단계, 전극간의 직류아크 방전에 의해서 가스를 래디칼화하여 열플라즈마를 형성시키는 단계, 토치 선단팁의 노즐을 통하여 형성된 열플라즈마를 플라즈마 제트로서 분사시키고, 냉각가스를 플라즈마 제트에 불어넣어 열플라즈마를 급냉시키고 플라즈마 제트에 공급된 가스상의 탄소화합물의 래디칼화에 의해서 형성된 래디칼 생성물을 적어도 함유하는 고농도의 래디칼을 갖는 활성 비평형 플라즈마를 형성하고 이 비평형 플라즈마를 기판에 접촉시켜 기판상에 다이아몬드막을 증착시키는 단계들로 구성된 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항17

제16항에 있어서, 상기 공급가스 또는 냉각가스내에 또는 이들 양자내에 수소가 함유된 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항18

제16항에 있어서, 상기 가스상의 탄소화합물은 공급가스 또는 냉각가스내에 또는 이들 양자내에 함유되는 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항19

제16항에 있어서, 상기 가스상의 탄소화합물은 분자상의 산소, 질소 또는 할로겐을 함유하는 탄화수소인 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항20

제16항에 있어서, 상기 공급가스 또는 냉각 가스내에 또는 이들 양자내에 불활성 가스가 함유된 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항21

제16항에 있어서, 노즐로부터 제트 분사되는 플라즈마에 공급되는 공급 가스 또는 냉각가스내에 또는 이들 양자내에 불활성가스 및 산화성 가스가 함유된 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항22

제21항에 있어서, 상기 산화성 가스는 산소, 물, 과산화수소, 또는 일산화탄소인 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항23

제16항에 있어서, 상기 직류 아크방전은 전극으로서 탄소 전극이나 흑토류 산화물을 함유하는 텅그스텐 전극을 사용하여 행하는 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항24

내부에서 개방된 열프라즈마 분사용 노즐(5,20,31,41,83,106)과 방전가스 공급파이프를 갖고 둘러싸인 몸체(1,15,26,39,53,66,67,78,104)로 구성되고 제1극성을 갖는 전극형성부재. 상기 둘러싸인 몸체의 상기 노즐에 대향하여 위치되는 반대극성을 갖는 전극 형성부재(2,16,27,38,54,68,69,79,103), 상기 제1극성의 전극과 상기 반대 극성의 전극간에 직류전압을 걸어주기 위한 직류 전원(13,47,56,70,71,91,92,112,114)과 도선(30)를 갖고 있는 전원시스템을 가지며 직류전압이 가해진 전극들 사이로 상기 방전가스 공급파이프를 통하여 가스(3,17,40,55,80,105)를 공급하여 상기 가스를 전극간의 직류 아크방전(19,32,48,57,82,113)에 의해서 열프라즈마로 형성시키고 이열프라즈마를 상기 노즐을 통하여 프라즈마 제트(6,21,33,42,58,72,73,84,107)로서 제트 분사하는 직류 프라즈마 토치(8,50,63,64,65,89,90,115), 증착을 위하여 가스상의 스타팅 화합물(4,18,55,80,109)를 상기 프라즈마 제트로 공급하는 스타팅 가스(18,55,80,109)공급시스템(12,29,98,99,101,124,125), 열프라즈마를 급냉시키도록 상기 프라즈마 제트로 공급되고 냉각가스를 불어넣어서 프라즈마 제트에 공급되는 증착용 스타팅 화합물의 래디칼화에 의해서 형성되는 고농도의 래디칼들을 갖는 래디칼 생성물을 적어도 함유하는 활성 비평형 프라즈마(49)를 형성하기 위해 상기 프라즈마 토치의 노즐 근방에 배치된 냉각가스 분사 노즐들(43,126)를 갖고 있는 냉각가스(44,81)공급수단(52,101,102,117,124,125)를 포함하고 있는 비평형 프라즈마 (49)형성수단, 상기 비평형 프라즈마내에 기판을지지하여 열프라즈마 화학증착막(25,34,46,60,76,88,111)를 상기 기판상에 증착시키기 위한 기판(7,24,35,45,59,75,87,110,120) 지지기구(9,23,36,61,74,86,95,119,127)들로 구성된 것이 특징인 다이아몬드 증착장치.

청구항25

음극과 양극을 갖고 있는 DC프라즈마 토치를 사용하여 음극과 양극 사이에 방전가스를 공급하면서 아크방전을 행하여 발생하는 프라즈마 제트를 처리될 기판위로 기판상에 다이아몬드막이 형성되도록 분사하는 다이아몬드 증착법에 있어서, 적어도 2개의 프라즈마 토치들을 사용하고 하나의 토치내에서는 방전전압이 높은 가스를 프라즈마로 형성하고 나머지 토치내에서는 방전전압이 낮은 반응가스상 탄소화합물을 프라즈마로 형성하고 이두 프라즈마를 제트로서 기판상에 부딪치게 하여 기판상에 다이아몬드막을 형성시키는 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항26

제25항에 있어서, 상기 방전전압이 높은 가스가 수소인 것을 특징으로 하는 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항27

제25항에 있어서, 상기 가스상의 탄소화합물은 탄화수소 또는 분자상의 산소, 질소, 또는 할로겐 함유 탄화수소인 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항28

제25항에 있어서, 상기 복수의 토치들이 복수의 프라즈마 제트들을 발생하도록 하여 이들 제트들을 서로 부딪치게 하여 상기 프라즈마 제트내에서 탄소원료를 프라즈마로 형성시켜 다이아몬드를 형성시키는 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항29

제28항에 있어서, 상기 복수의 프라즈마 토치들을 사용하고, 탄소화합물을 프라즈마로 형성시키고, 복수의 프라즈마 제트들을 서로 부딪치게 하고, 이 프라즈마를 상기 프라즈마 제트들내에서 급냉시켜기판상에 분사하여 기판상에 균등하고 평활한 다이아몬드를 형성시키는 것인 다이아몬드 증착방법.

청구항30

방전가스와 적어도 가스상의 탄소화합물을 함유하는 스타팅 물질을 아크방전에 의해서 열프라즈마로 형성하는 단계, 프라즈마 제트로서 열프라즈마를 분사하는 단계, 이 프라즈마 제트를 급냉하여 기판상에 다이아몬드막을 증착시키고 상기 아크방전을 불안정하게 하는 가스상의 탄소화합물을 상기 아크방전부를 통과시키지 않고 프라즈마 제트 개시단의 중심으로 공급되는 단계들로 구성된 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항31

제30항에 있어서, 상기 방전가스는 수소, 불활성 가스, 또는 이들 양자의 혼합물인 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항32

제30항에 있어서, 상기 스타팅 물질이 수소, 불활성가스 및 산화성가스로 된 군에서 선택한 것을 적어도 하나 이상 포함하는 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항33

제30항에 있어서, 상기 스타팅 물질로서 미소량의 보론, 질소 또는 인의 수소화물이 프라즈마 제트내에 함유되는 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항34

제30항에 있어서, 상기 프라즈마 제트를 기판상에 부딪치게 함으로써 상기 기판상에 다이아몬드막을 에피택셜 성장시키는 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항35

제24항에 있어서, 상기 직류 프라즈마 토치는 둘러싸인 몸체(104)를 형성하는 외부전극과 외부전극을 통하여 연장되며 전기적으로 절연된 내부전극(103)을 포함하며, 상기 외부전극이 방전가스 공급입구와 개방된 분사노즐(108)를 가지며, 상기 내부전극의 단부의 측면이 외부전극의 분사노즐의 측면과 가까워 서로 아크방전면을 형성하고 내부전극의 중심축선에 의하여 연장되는 스타팅 가스공급구멍이 내부전극의 끝에서 끝면의 중심에서 개방되어 있는 것이 특징인 다이아몬드 증착장치.

청구항36

제35항에 있어서, 상기 전극은 희토류 산화물을 함유하는 텅그스텐 전극또는 탄소전극인 것이 특징인 다이아몬드 증착장치.

청구항37

제24항에 있어서, 상기 직류 프라즈마 토치는 방전가스 도입파이프, 스타팅 가스공급파이프 및 직류전원 도선(30)을 구비하며 또한 프라즈마를 분사하기 위한 노즐을 갖는 둘러싸인 몸체를 포함하는 다이아몬드 증착장치에 있어서, 복수의 노즐들(31)은 개방되어 있으며 각 노즐의 내벽을 동일 극성을 갖는 전극을 형성하고, 반대극성의 복수의 전극들(27)이 각 노즐의 내벽에 대향하여 둘러싸인 몸체의 내부에 위치된 것이 특징인 다이아몬드 증착장치.

청구항38

방전가스(3,17,40,55,80,105)인입파이프(12,28,51,100,116), 스타팅가스(4,18,55,80,109) 또는 고체입자를 운반하는 가스 인입파이프(12,29,101) 및 직류도선(30)이 설비되고, 호트 프라즈마 제트를 분사하기 위한 노즐(5,20,31,41,83,106)을 갖는 둘러싸인 몸체(1,15,26,39,53,66,67,78,104)로 구성되는 호트 프라즈마 제트 발생장치에 있어서, 복수의 노즐(31)이 개구되고 각 노즐의 내벽이 각각 동일극성의 전극을 형성하고 각 노즐의 내벽에 대향하여 반대극성을 갖는 복수의 전극들 (27)이 상기 둘러싸인 몸체내에 위치된 것이 특징인 호트 프라즈마 제트 발생장치.

청구항39

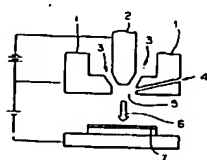
복수의 프라즈마 토치들을 사용하는 단계, 복수의 호트 프라즈마 제트들을 서로 부딪치게 하여 탄소원료를 상기 프라즈마 제트내에서 프라즈마로 형성시켜 다이아몬드를 형성시키는 단계로 구성된 것이 특징인 다이아몬드 증착방법.

청구항40

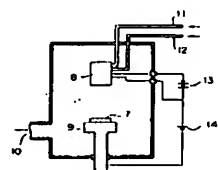
둘러싸인 몸체를 형성하는 외부전극(104)와 상기 외부전극을 통하여 전기적 절연체와 더불어 연장되는 내부전극(103)로 구성되며, 상기 외부전극은 방전가스(105) 인입구멍과 개방된 분사노즐(106)를 가지며 상기 내부 전극은 외부전극의 분사노즐(106)의 측부에 가까운 단부의 측부를 갖고 있어 서로 아크방전면을 형성하고 내부전극(103)의 중심축선에 의하여 연장되는 스타팅 가스(109) 인입구멍이 내부전극의 단부에 있는 끝면의 중심에서 개방되어 있어 아크방전(113)에 의해 스타팅 가스를 호트 프라즈마로 형성하는 것이 특징인 프라즈마 분사장치.

도면

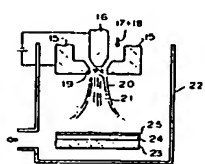
도면1



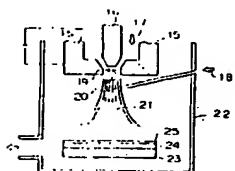
도면2



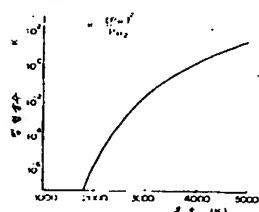
도면3



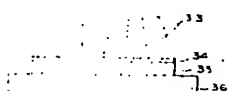
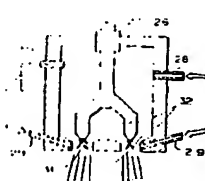
도면4



도면5



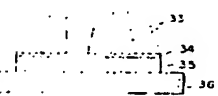
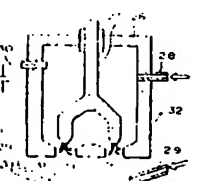
도면6



도면7



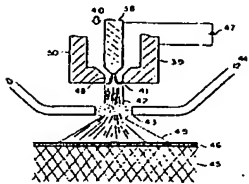
도면8



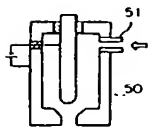
도면9



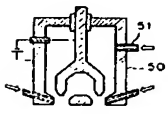
도면10a



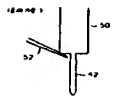
도면10b



도면10c



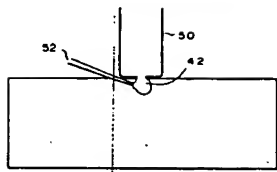
도면11a



도면11b



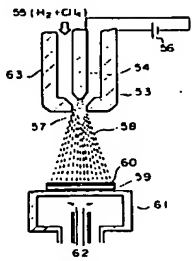
도면12a



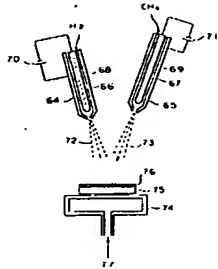
도면12b



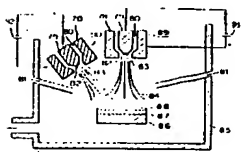
도면13



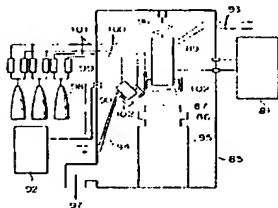
도면14



도면15



도면16



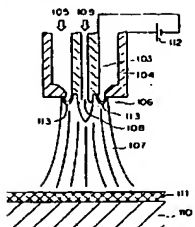
도면17

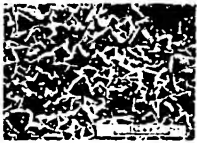


도면18

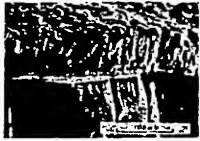


도면19

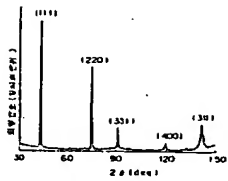




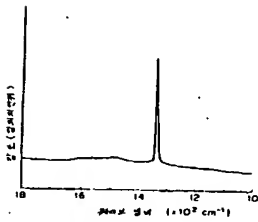
도면21



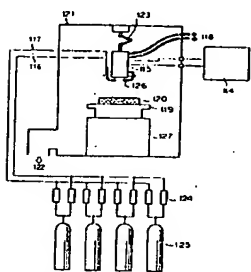
도면22



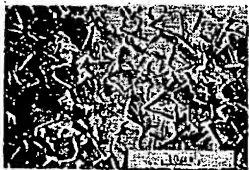
도면23



도면24



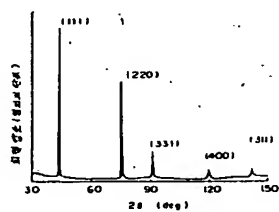
도면25



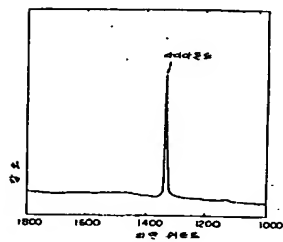
도면26



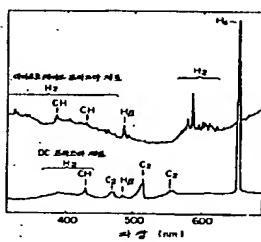
도면27



도면28



도면29



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.